

## Взаимодействие циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот с бензолом в присутствии хлористого алюминия

Кулешова Е.С., Шетнев А.А., Плахтинский В.В.

ЯГТУ, 150023, Московский пр., 88., Ярославль, тел: (4852)44-00-75; E-mail: kuleshovaes@ystu.ru

В настоящей работе исследован один из методов синтеза фенилциклогексен-1,2-дикарбоновых кислот, основанный на реакции алкилирования бензола циклогексен-1,2-дикарбоновыми кислотами. Двухъядерные арилциклоалкандикарбоновые кислоты могут быть использованы для получения лекарственных препаратов, а также в качестве прекурсоров мономеров для полиимидов специального назначения.

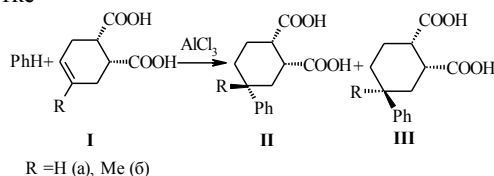
### Введение

Интерес к исследованиям в области синтеза двухъядерных карбоциклических карбоновых кислот и их производных в последние годы заметно возрос. Особый интерес представляют продукты, имеющие определенное пространственное строение. С целью получения таких продуктов, нами была подробно изучена реакция алкилирования бензола ненасыщенными циклогексен-1,2-дикарбоновыми кислотами, при которой образуется смесь стереоизомеров.

### Результаты и обсуждение

Процесс алкилирования проводили при постоянном интенсивном перемешивании, последовательно вводя в реакцию хлористый алюминий, бензол и циклогексен-1,2-дикарбоновые кислоты

Поскольку бензолу в реакции отводится двойная роль, он выступает и в качестве реагента, и в качестве растворителя, мы брали его в избытке. Кроме того, применение ароматического соединения в избытке препятствует возникновению побочных эффектов реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу, таких как протекание реакции полиалкилирования. В качестве катализатора нами был выбран хлористый алюминий. Вследствие возможного взаимодействия алюминия с карбоксильными группами катализатор был взят в избытке



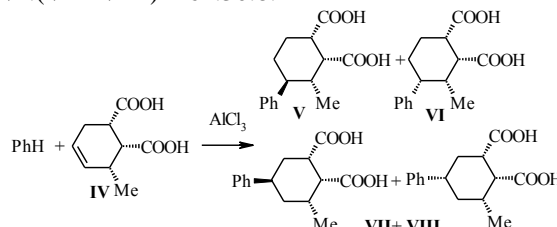
При выборе в качестве катализатора хлористого железа взаимодействие бензола с циклогексен-1,2-дикарбоновыми кислотами приводит к образованию лактонов, а продуктов алкилирования обнаружено не было. При использовании серной кислоты также происходит образование других продуктов.

Было установлено, что взаимодействие бензола с 4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислотой **Ia** в присутствии  $\text{AlCl}_3$  приводит к 87 %-ному выходу

смеси *цис*- и *транс*-изомеров **IIa** и **IIIa** в соотношении 18:82:

Введение метильного заместителя оказывает влияние на стереоселективность реакции алкилирования. Мы выяснили, что взаимодействие кислоты **Ib** с бензолом в аналогичных условиях протекает региоспецифично и образуется смесь диастереомеров **IIб** и **IIIб** с геминальным расположением  $\text{CH}_3$ -группы в соотношении 50:50 с 82 %-ным выходом. При этом температура и время реакции не оказывает существенного влияния на соотношение образующихся диастереомеров.

При алкилировании бензола кислотой **IV** в реакционной смеси методом хроматомакс-спектрометрии были обнаружены 4 изомера с одинаковой молекулярной массой в соотношении **V:VI:(VII+VIII)** = 62:30:8.



Выход смеси изомеров 81..84 %. Методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  было установлено, что наибольший сигнал имеет метильная группа, выходящая синглетом ~1 м.д. Это доказывало, что мажорными изомерами являлись соединения **V** и **VI**. По сравнению с 3-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислотой **Ia** арилирование кислотами **Ib** и **IV**, проходит с меньшей стереоселективностью, что связано с большей термодинамической стабильностью образующихся *цис*-изомеров. Изомеры **IIa**, **V** и **VI** удалось выделить в индивидуальном виде дробной кристаллизацией из 60 %-ной уксусной кислоты.

### Библиографический список

- 1 Алкилирование бензола (1R, 2S, 3R, 4S)бицикло [2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислотой / А.В. Колобов, П.В. Борисов, С.Т. Панфилов, и др. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. - 2007. - Т. 50. Вып.4. - С 59-61.
- 2 А.В. Колобов. Вицинальные дикарбоновые кислоты: синтез, структура, свойства. Дисс... докт. хим. наук. Ярославль, 2007. 281 с.